

Abstract of JP 2004352617 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antibacterial dental silicone resin composition which can impart over a long period a stable antibacterial property to silicone resin-based dental materials that are easily physically and chemically contaminated due to the easy adhesion of various bacteria. ; **SOLUTION:** This antibacterial dental silicone resin composition is characterized by containing inorganic particles treated with an organic silane compound having a 10 to 20C alkyl group-bound quaternary ammonium group and an alkoxy silyl group through methylene chains, such as N,N-didecyl-N-methyl-N-(3-trimethylsilylpropyl)ammonium chloride or octadecyldimethyl(3-trimethoxysilylpropyl)ammonium chloride. Preferably, the inorganic particles treated with the organic silane compound are packed separately from a hydroxyl group (SiH group)-containing polysilicone to improve the storage stability. ; **COPYRIGHT:** (C)2005,JPO&NCIP

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-352617

(P2004-352617A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int.Cl. ⁷ A61K 6/00 A61K 8/093 C08K 9/06 C08L 83/05 C08L 83/07	F1 A61K 6/00 A61K 6/093 C08K 9/06 C08L 83/05 C08L 83/07	テーマコード (参考) 4C089 4J002
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁)		
(21) 出願番号 特願2003-149685 (P2003-149685) (22) 出願日 平成15年5月27日(2003.5.27)	(71) 出願人 000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町1番1号 391003576 (71) 出願人 株式会社トクヤマデンタル 東京都台東区台東1丁目3番9号 (72) 発明者 秋須 宏伸 東京都台東区台東1丁目3番9号 株式会社トクヤマデンタル内 (72) 発明者 山下 光弘 東京都台東区台東1丁目3番9号 株式会社トクヤマデンタル内 Fターム(参考) 4C089 AA03 BA03 BA04 BA05 BA06 BA08 BA13 BA15 BA18 BE11 CA02 最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 抗菌性歯科用シリコン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】メタクリル酸メチル樹脂などのような硬質の材料と比較して分子構造が粗であるため、種々の菌が付着し易いなど、物理的、化学的に汚染され易いシリコン樹脂系の歯科用材料に対し、長期にわたり安定した抗菌性を付与する。

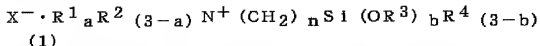
【解決手段】歯科用シリコン樹脂組成物に対し、N、N-ジデシル-N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド等の、炭素数10〜20のアルキル基の結合した4級アンモニウム基と、アルコキシシリル基とがメチレン鎖で結合した有機シラン化合物で処理された無機粒子を含有させる。保存安定性を良好なものとするために、この有機シラン化合物で処理された無機粒子は、ヒドロシリル基(SiH基)含有ポリシロキサンとは別個の包装としておくことが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)



(式中、R¹は炭素数10〜20のアルキル基を、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立に炭素数1〜4のアルキル基を、X⁻は塩素、臭素、ヨウ素から選択されるハロゲンイオン、nは1〜4の整数、aおよびbは各々独立に1〜3から選択される整数を示し、R¹、R²、R⁴及びOR³は、複数含有する場合には、各々同一でも、異なってもよい。)で示される有機シラン化合物により表面処理された無機粒子を含有する抗菌性歯科用シリコーン樹脂組成物。

【請求項2】

ヒドロシリル基含有ポリシロキサン、ビニル基含有ポリシロキサン及びヒドロシリル化触媒を更に含み、かつ、該ヒドロシリル基含有ポリシロキサンと請求項1における有機シラン化合物により表面処理された無機粒子とが別個の包装に分割して包装されてなる、請求項1記載の抗菌性歯科用シリコーン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、抗菌性を有する歯科用シリコーン樹脂組成物に関する。更に詳しくは特定のシラン化合物で表面処理された無機フィラーを含み、長期に渡って該組成物と直接的に接触する菌の繁殖を防止し得る軟質装填用シリコーン樹脂材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

高齢化社会の到来によって義歯を必要とする患者は増加の傾向にある。そのような義歯患者のうち、特に高齢患者の歯槽堤は一般に骨吸収が著しく、その単位面積あたりの負担する咬合力が大きくなる傾向にある。また、歯槽堤粘膜も老人性萎縮により非薄になるので、咬合、咀嚼圧の衝撃は緩和されず直接歯槽骨に伝えられることになる。このような原因により、硬いレジン義歯床と硬い歯槽骨との間に挟まれた薄い粘膜が咬合する度に締められて傷つき、痛みを発するといった症例の患者が増している。

【0003】

このような難症例では、通常用いられるメタクリル酸メチル樹脂だけでレジン義歯床を製作したのでは義歯の維持、安定及び支持などにより結果が得られない。そのためレジン義歯床粘膜面を柔らかい材料、いわゆる軟質装填材で裏装し、失われた顎提粘膜の粘弾性を補い、咬合時の衝撃を緩和するクッション性を与える必要がある。つまり義歯床の硬質材料が床下粘膜を圧迫することによって生じる種々の障害を克服することが、軟質材料で裏装する目的である。

【0004】

現現在臨床で使用されている軟質装填材としては、(メタ)アクリル酸エステルポリマー、フッ素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコーンゴム系等がある。中でもシリコーンゴム系軟質装填材は他材料と比較して、可塑剤等の溶出性の添加剤を加える必要がなく、長期に渡って柔らかさが持続するという特徴がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のシリコーン樹脂系軟質装填材はメタクリル酸メチル樹脂などのような硬質の材料と比較して分子構造が粗であるため、種々の菌が付着し易いなど、物理的、化学的に汚染され易い。また、シリコーン樹脂系軟質装填材には抗菌力が備わっていないかったため、義歯の長期使用によって、種々の菌が義歯の粘膜面に付着繁殖し、粘膜疾患や悪臭の原因になるなどの欠点が指摘されていた。

【0006】

中でも義歯床粘膜面に見られるカンジダ (*Candida albicans*) を主体とするデンチャープラークは義歯性口内炎を引き起こす重要な因子とされている。カンジダは、口腔、腸管、膣にはほとんど常在的に見いだされる。なお、カンジダはサブロー・グルコース寒天培地、37℃培養でよく発育し、多くは白色クリーム様のコロニーを形成する真菌である。

【0007】

そこで、義歯の粘膜面に付着繁殖し、粘膜疾患や悪臭の原因になるなどの障害を取り除くために既にいくつかの抗菌剤が提案されている。例えば、銀イオンなどの抗菌性イオンを担持させたゼオライトなどの抗菌性粒子を樹脂中に含有させることが提案されている(例えば特許文献1)。

【0008】

しかしながら上記のような銀イオンなどの抗菌性イオンがゼオライトなどに担持された抗菌性の無機粒子においては、本質的に銀イオンが溶出するという問題があり、そのため口腔内で長期間、抗菌力を保持することが難しいという欠点があった。さらに銀の析出による変色(黒化)が起こりやすく、審美的な問題もある。

【0009】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、上記問題を解決し、歯科用組成物から抗菌成分が溶出せず、歯科用組成物の表面のみで抗菌性が持続的に発現されるとともに、目的の部位で抗菌効果が発現するような、非溶出型の抗菌性歯科用組成物を提供することにある。

【特許文献1】

特開平1-254608号公報

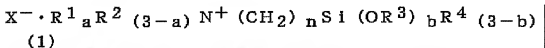
【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、特定の構造を有する有機シラン化合物で表面処理した無機粒子をシリコン系の硬化性樹脂に配合することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち本発明は、下記一般式(1)



(式中、 R^1 は炭素数10~20のアルキル基を、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基を、 X^- は塩素、臭素、ヨウ素から選択されるハロゲンイオン、 n は1~4の整数、 a および b は各々独立に1~3から選択される整数を示し、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び OR^3 は、複数を有する場合には、各々同一でも、異なってもよい。) で示される有機シラン化合物により表面処理された無機粒子を含有する抗菌性歯科用シリコン樹脂組成物である。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の抗菌性歯科用シリコン組成物は、前記一般式(1)で示される有機シラン化合物(以下、抗菌性シラン化合物という)で表面処理された無機粒子(以下、抗菌性粒子という)が配合されていることを必須とする。該抗菌性シラン化合物は、抗菌性を発現するための部位として比較的長鎖のアルキル基を少なくとも一つ有する四級アンモニウム基と、無機粒子と化学結合で結合するためのアルコキシシリル基を有することを特徴とする。該抗菌性シラン化合物で無機粒子を表面処理することにより、溶出がなく、抗菌性粒子に接触する菌のみが選択的に生育阻害を受ける効果が発現する。よって、本発明の抗菌性歯科用シリコン組成物は、軟質裏装材として好適に使用される。

【0013】

以下、本発明の抗菌性歯科用シリコン組成物を構成する成分についてより具体的に説明

する。

【0014】

本発明における抗菌性シラン化合物は、前記一般式(1)で示される。該一般式(1)で示される化合物は、 $R^1_a R^2_{(3-a)} N^+ (CH_2)_n$ で示される4級アンモニウム基を有する。この4級アンモニウム基の窒素原子に結合するアルキル基において、 R^1 は総炭素数が10～20のアルキル基である。総炭素数が10未満、または20より多い場合には、充分な抗菌効果が得られない。当該炭素数10～20のアルキル基を具体的に例示するとデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イコサシル基等が挙げられる。より高い抗菌効果を得るには、 R^1 のアルキル基はテトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等の総炭素数が14～18のアルキル基であることが好ましい。

【0015】

前記一般式においてaは1～3の整数であり、従って、 R^1 は窒素原子に少なくとも1つ、最大3つ結合している。 R^1 が一つもない場合(aが0の場合)には、必要な抗菌性が得られない。

【0016】

また4級アンモニウム基の窒素原子には、上記 R^1 に加えて、 R^2 として炭素数が1～4のアルキル基が1又は2つ(3-a)結合していても良い(上記aが3の場合には、結合していない)。該炭素数が1～4のアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられるが、入手が容易な点からメチル基、エチル基が好ましい。

【0017】

前記一般式(1)で示される抗菌性シラン化合物は、 $Si(OR^3)_b R^4_{(3-b)}$ で示されるアルコキシシリル基を有している。このアルコキシシリル基が無機粒子の有するシランノール基などの官能基と反応することにより、抗菌性シラン化合物は無機粒子と強固に結合し、唾液等にさらされても溶出してしまうことが無くなる。

【0018】

前記一般式(1)において、 R^3 及び R^4 は各々独立に炭素数が1～4のアルキル基である。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられるが、入手が容易な点から R^3 、 R^4 のいずれにおいてもメチル基又はエチル基が好ましい。

【0019】

また、前記一般式(1)において、bは1～3の整数であり、即ち、抗菌性シラン化合物のケイ素原子には、少なくとも1つのアルコキシ基(OR^3)が必須である。無機粒子との結合を強固とするため、2つないし3つ(前記一般式(1)で示される化合物中のbが2又は3)がアルコキシ基であることが好ましい。

【0020】

上記アルコキシシリル基と4級アンモニウム基とはメチレン基(メチレン鎖)により結合している。該メチレン基は、炭素数1～4(nが1～4)であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。また、 X^- はハロゲンイオンであり、具体的には塩素、臭素、ヨウ素から選択される。

【0021】

本発明において好適に使用できる抗菌性シラン化合物を具体的に例示すると、N、N-ジデシル-N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、N、N-ジドデシル-N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、N、N-ジテトラデシル-N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、N、N-ジヘキサデシル-N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、N、N-ジオクタデシル-N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、N、N-ジイコサシル-N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、N、N-ジヘキサデシル-N-メチル-N-(3-トリエトキシシリルプロピル)

アンモニウムクロライド、N、N-ジヘキサデシル-N-メチル-N-(3-トリプロポキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、デシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ドデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、テトラデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、イコサシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル(3-トリエトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル(3-トリプロポキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド等、及びこれらクロライドに対応するブロマイド並びにアイオダイドが例示される。

【0022】

このような抗菌性シラン化合物は、市販品としてメタノール等のアルコール溶液として入手できる。また、プロモプロピルトリエトキシシランやクロロプロピルトリエトキシシラン等の市販のハロゲン化アルキルアルコキシシラン化合物と、オクタデシルジメチルアミンやジデシルメチルアミン等の脂肪族3級アミンをアルコール溶液下にて反応させ、製造することも可能である。

【0023】

本発明に用いられる無機粒子は、歯科用シリコーン組成物用として公知の無機粒子であれば特に制限なく使用される。具体的に例示すると、石英粉末、アルミナ粉末、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、フルオロアルミノシリケートガラス、硫酸バリウム、酸化チタン、ジルコニア粉末、超微粒子シリカ、不定形シリカ、球状シリカ、球状シリカーチタニア、球状シリカージルコニア、不定形シリカーチタニア、不定形シリカージルコニアなどが挙げられる。上記に例示された無機粒子のなかでも球状シリカ、球状シリカーチタニア、球状シリカージルコニア等の球状無機酸化粒子が好ましい。特に、平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ ～ $5.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.1\mu\text{m}$ の範囲にある球状無機酸化粒子が好適に使用される。無機粒子の平均粒子径が大きい方が組成物中の無機フィラーの充填率が高くなり、硬化体の充分な耐久性が得られる一方で、より小さい方が、ペースト状態で保存した場合モノマーとフィラーの分離が生じにくい。また、フィラーの形状が球状である場合、硬化体表面が滑沢になるため口腔内細菌による歯垢が形成されにくくなる。

【0024】

抗菌性シラン化合物による上記無機粒子の表面処理方法は、一般的な粉末の表面処理方法であれば何等制限なく使用されるが、好適な方法として、塩化メチレンやエタノール等の有機溶媒中で行う湿式法が好適に採用される。この方法では、表面処理を行う無機粒子を上記の有機溶媒に分散させ、所定量の抗菌性シラン化合物ならびにトリエチルアミン等の3級アミンを加え、攪拌することによって容易に反応させることができる。得られたスラリーから、固形分を分別後、乾燥することによって、抗菌性シラン化合物によって表面処理された抗菌性粒子を得ることができる。

【0025】

無機粒子に対する抗菌性シラン化合物の処理量は、無機粒子100重量部に対して、0.5～20重量部の範囲が好ましい。処理量を0.5重量部以上とすることで、充分な抗菌効果が得られる。また、処理量が20重量部を超えても抗菌性の効果は頭打ちとなる。

【0026】

このようにして得られた抗菌性粒子の配合量は、本発明の効果をえられる範囲であれば特に制限されないが、好適には、後述するビニル基含有ポリシロキサン100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.05～10重量部である。配合量が10重量部まではより多いほど抗菌効果を発揮するが、それ以上では抗菌効果の向上は特にみられない。

【0027】

本発明において抗菌性歯科用シリコーン樹脂組成物を構成する他の成分としては、歯科用シリコーン樹脂組成物で用いられているものを特に制限なく使用可能である。例えば、シリコーンゴム系としてはアルコキシシラン/ヒドロキシポリシロキサン/スズ触媒の組成からなる縮重合型；ヒドロシリル基含有ポリシロキサン/ビニル基含有ポリシロキサン/ヒドロシリル化触媒の組成からなる付加重合型；あるいはビニル基含有ポリシロキサン/有機過酸化物の組成からなる加熱重合型；等の各材料が挙げられる。

【0028】

本発明の抗菌性歯科用シリコーン樹脂組成物を構成する主たる成分材料として上記種々のものが使用できるが、軟質裏装材としての性質、すなわち耐久性、耐着色性に優れる点から付加重合型のシリコーンのものが好適に使用される。

【0029】

以下にこのような付加重合型の歯科用シリコーン樹脂組成物をより詳しく説明する。付加重合型のものはヒドロシリル化反応により硬化する公知の組成物が何ら制限なく使用できるが、通常は、少なくとも1つの水素原子が直接結合したケイ素原子（ヒドロシリル基；Si-H基）を有するポリシロキサン（ヒドロシリル基含有ポリシロキサン）、末端にビニル基を有する基を持つポリシロキサン（ビニル基含有ポリシロキサン）、及びヒドロシリル基のビニル基への付加反応のための触媒（ヒドロシリル化触媒）とを含んでいる。

【0030】

ヒドロシリル基含有ポリシロキサンとしては、後述するビニル基含有ポリシロキサンと反応して硬化体を形成し得るものであれば特に限定されるものではないが、このようなヒドロシリル基含有ポリシロキサンは、通常、少なくとも3つのヒドロシリル基を有する。歯科用の軟質裏装材として好適に使用できる、優れた硬化体物性を有する架橋型の硬化体を得るためには、ヒドロシリル基を3〜50個有するものであることが特に好ましい。

【0031】

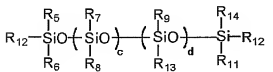
ヒドロシリル基含有ポリシロキサンが有する他の有機基は、特に限定されないが、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基のようなアール基、クロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等の置換アルキル基等が例示される。合成、入手が容易で且つ硬化後に良好な物理的性質を与えるという点から、メチル基が最も好ましい。ヒドロシリル基含有ポリシロキサンは、直鎖状、分枝状または環状のいずれであってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0032】

本発明において好適に使用できるヒドロシリル基含有ポリシロキサンを代表的なものを一形式で示せば、

【0033】

【化1】



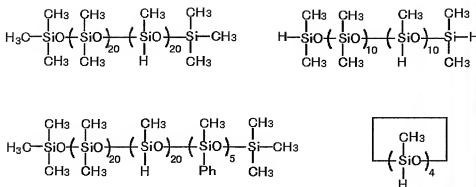
【0034】

（ただし、cは1〜100の整数、dは3〜50の整数、R₅〜R₁₁はアルキル基またはアール基、R₁₂はアルキル基、アール基または水素原子、R₁₃は水素原子である。）

で示されるヒドロシリル基含有ポリシロキサンが挙げられる。なお、アルキル基、アール基としては上記した通りである。より具体的には、

【0035】

【化2】



【0036】

(ただし、Phはフェニル基を示す。)

等が挙げられる。

【0037】

なお、上記ヒドロシル基含有ポリシロキサン中の各繰返し構成単位の結合順序は全く任意であり、構造式中に示される繰返し構成単位の数は各構成単位の総量を示すにすぎない。

【0038】

本発明において好適に使用できるビニル含有ポリシロキサンは、末端ビニル基を2個以上有するビニル含有ポリシロキサンであればその構造は限定されず、直鎖状であっても分枝鎖状であってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0039】

ビニル含有ポリシロキサンにおけるビニル基は、ビニル含有ポリシロキサンの分子鎖の末端、または中間のいずれに存在しても、あるいはその両方に存在してもよい。硬化時の反応性や硬化後の硬化体が優れた物理的性質を有するためには、少なくとも1個はポリシロキサンの末端に存在していることが好ましい。

【0040】

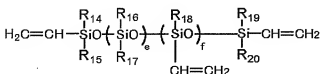
ビニル含有ポリシロキサン分子中に存在するビニル基以外の有機基としては、ヒドロシル基含有ポリシロキサン分子中に存在する有機基と同様のものが例示されるが、合成、入手が容易で且つ硬化後に良好な物理的性質を与えるという点から、メチル基が最も好ましい。

【0041】

本発明で好適に使用できるビニル含有ポリシロキサンの代表的なものを一般式で示せば、

【0042】

【化3】



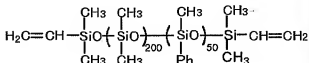
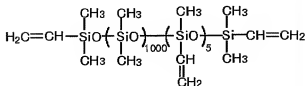
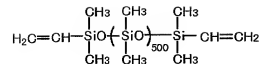
【0043】

(ただし、eは400～1500の整数、fは0～5の整数、R₁₄～R₂₀はアルキル基またはアリール基である。)

で示されるビニル含有ポリシロキサンが挙げられる。なお、アルキル基、アリール基としては上記した通りである。より具体的には、

【0044】

【化4】



【 0 0 4 5 】

(ただし、Phはフェニル基を示す。)

等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

なお、上記ビニル含有ポリシロキサンにおいても各繰り返し構成単位の結合順序は全く任意であり、構造式中に示される繰り返し構成単位の数は各構成単位の総量を示すにすぎない。

【 0 0 4 7 】

本発明の抗菌性歯利用シリコーン樹脂組成物において、ヒドロシリル基含有ポリシロキサンとビニル含有ポリシロキサンとの配合比は、ビニル含有ポリシロキサンのビニル基の総数に対するヒドロシリル基含有ポリシロキサンのケイ素原子に結合している水素原子の総数の比で表して0.2～3.0、特に0.3～2.0となる比であることが好適である。シリコーン樹脂系軟質裏装材である場合は、この比は0.7～2.0となる比であるのが特に好適である。

【 0 0 4 8 】

本発明におけるヒドロシリル化触媒は、ヒドロシリル基含有ポリシロキサンと、ビニル含有ポリシロキサンとを反応(具体的にはヒドロシリル化反応)させるために用いられる。ヒドロシリル化触媒としては、この様な触媒作用を有するものであれば、通常ヒドロシリル化反応触媒として使用されるものが制限なく使用できる。

【 0 0 4 9 】

好適に使用できるヒドロシリル化触媒を具体的に例示すれば、塩化白金酸、そのアルコール変性物、白金のビニルシロキサン錯体等の白金系触媒、また同様のロジウム系触媒などを挙げることができる。これらの中でも入手の容易さ等の点から白金系触媒が好ましい。なお、保存安定性を高めるためには、白金のビニルシロキサン錯体のようなクログ分の少ないものを使用するのが好適である。

【 0 0 5 0 】

ヒドロシリル化触媒の配合量は、ヒドロシリル化反応が充分に進行する量であれば特に制限されない。一般に、ある程度まではヒドロシリル化反応の速度はヒドロシリル化触媒の配合量の増加に伴い速くなるが、過剰量の使用は配合量に見合った効果が得られず、経済的に不利であるばかりでなく、逆に反応の制御が難しくなったり、着色等の問題を引き起こす傾向がある。従って、ヒドロシリル化触媒の配合量を決定するに当たっては、この様な点を考慮しつつ各系毎に適宜決定すればよい。なお、ヒドロシリル化触媒が白金系触媒の場合の好適な配合量は、白金量としてヒドロシリル基含有ポリシロキサン、ビニル含有ポリシロキサンの合計量に対して0.1～1000ppmの範囲である。

【 0 0 5 1 】

本発明の抗菌性歯科用シリコーン樹脂組成物においては、上記した以外にも、歯科用シリコーン樹脂組成物に配合される公知の添加材が含まれていてもよい。このような添加材の最も代表的なものとしては、前記抗菌性無機粒子以外の充填材（フィラー）が挙げられる。歯科用シリコーン樹脂組成物における代表的な充填材としてはポリオルガノシルセスキオキサン微粒子及び疎水性シリカ粒子がある。

【0052】

このようなポリオルガノシルセスキオキサン微粒子としては公知のものが特に制限されず使用できる。該ポリオルガノシルセスキオキサン中に存在する有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基のようなアルキル基、ビニル基、アリール基、1-ブチニル基のようなアルキル基、フェニル基のようなアリール基、クロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等の置換アルキル基、水素原子等が例示されるが、これらのうち合成しやすく、且つ硬化後に良好な物理的性質を保持しているという点から、メチル基、あるいはメチル基とその一部が前述の有機基により置換されたもの等が好適に用いられる。

【0053】

本発明に使用するポリオルガノシルセスキオキサンの代表的なものを具体的に示せば、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリ（50molメチル+50molフェニル）シルセスキオキサン、ポリ（99molメチル+1molハイドロジェン）シルセスキオキサン等が挙げられる。

【0054】

該ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子としては、オルガノトリアルコキシランまたはその加水分解、縮合物の一種またはそれ以上の混合物をアンモニアまたはアミン類の水溶液中で加水分解、縮合させて得られたものが、塩素原子、アルカリ土類金属、アルカリ金属などの不純物がほとんどなく、また、球状であり、好ましい。

【0055】

ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の平均粒子径は特に制限されないが、一般的には0.1~100 μ m、好ましくは0.1~20 μ mの平均粒子径のものが使用される。0.1 μ m以上のものは製造し易く、100 μ mまでは得られる補強効果が大きくなる傾向にある。

【0056】

ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の配合量は、ビニル基含有ポリシロキサン100質量部に対して10~300質量部、好適には10~200質量部である。配合量が10質量部以上とすることにより硬化後の弾性体に十分な切削性が得られ、また300質量部以下とすることにより、系に配合しやすくペーストになり易い。更に、硬化後の弾性体の高いゴム弾性、高い機械的強度が得られる。

【0057】

また疎水性シリカ粒子は、歯科用シリコーン樹脂組成物の柔軟性を落とさずに十分な強度を与えるための充填材である。一般に、シリコーンゴムに対する補強効果の大きな充填材としては微粉シリカ、即ち表面積の大きなシリカ系粒子が効果的であることが分っている。このような疎水性シリカ粒子としては、歯科用シリコーン組成物の添加材として公知の如何なる疎水性シリカ粒子でも良いが、歯科用シリコーン樹脂組成物の着色を小さなものとするためには、単位面積当たりのシラノール基の数が1個/ nm^2 以下であり、且つ修飾疎水度が60%以上である疎水性シリカ粒子が好ましい。なおここで、修飾疎水度とは、シリカ系粒子0.2gを完全に懸濁し得る50mlの水を含むメタノール水溶液の中で最もメタノール含有量が低い水溶液におけるメタノール濃度（容量百分率）として定義される。

【0058】

このような疎水性シリカ粒子の製造方法は特に制限されないが、特開平7-10524号公報に示された方法により製造することができる。即ち、単位表面積当たりのシラノール基の数が1.5個/ nm^2 である原料シリカ粒子を水蒸気の下にヘキサメチルジシラ

ザンと接触させる方法である。

【0059】

当該疎水化シリカ粒子の配合量は、ビニル基含有ポリシロキサン100質量部に対して1～50質量部、好適には1～20質量部である。配合量が1質量部以上とすることにより十分な硬化後の弾性体に十分な補強効果が得られ、また50質量部以下とすることにより、系に配合しやすくペーストになり易い。

【0060】

本発明の抗菌性歯科用シリコーン樹脂組成物には、上記した成分以外にも、必要に応じて流動性を改良したり、得られる重合体の諸物性および操作性をコントロールするために、色素、顔料、香料等を添加することができる。

【0061】

本発明の抗菌性歯科用シリコーン樹脂組成物の包装形態は特に限定されるものではないが、通常は、保存中の硬化を防ぐためにヒドロシリル基含有ポリシロキサンを含む組成物と、ヒドロシリル化触媒を含む組成物とに分割して包装、保存することが好ましい。この時、抗菌性粒子はそのいずれか一方もしくは両方に配合することができるが、保存安定性、操作性の点を考慮すると、ヒドロシリル基含有ポリシロキサンと抗菌性粒子とが別個の包装に分割して包装されることが特に好ましい。何故ならば、理由は不明であるが、本発明における抗菌性粒子をヒドロシリル基含有ポリシロキサンと混合、ペースト化して保存しておく、ペースト調整後しばらく経過した後、ペースト中に気泡が発生する現象がおきる場合があるからである。この現象はヒドロシリル化反応触媒及び／又はビニル基含有ポリシロキサンと混合・保存した場合には起こらない。ペースト中に気泡が発生すると、該ペーストを用いて得られる硬化体にも気泡が混入することとなり、よって硬化体の機械的強度が低下したり、着色しやすくなったり、あるいはカンジダ菌が繁殖しやすくなったりすることが観察される。

【0062】

また、ビニル基含有ポリシロキサンはいずれの成分と共に包装されていても良い。操作性等を考慮すると、一般的には、ヒドロシリル基含有ポリシロキサン及びビニル基含有ポリシロキサンを含む包装と、ビニル基含有ポリシロキサン、ヒドロシリル化触媒及び抗菌性粒子を含む包装の2つの包装に分割して製造・保存し、使用時に所定の割合でこれらを混合する形態が好ましい。また必要に応じて上記ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子及び疎水化シリカ粒子その他の任意成分を配合する場合には、保存安定性や操作性等を考慮して適宜決定すればよい。

【0063】

本発明の抗菌性歯科用シリコーン樹脂組成物を製造する方法は特に限定されず、公知の方法に従って行えば良い。具体的には、各々の包装に配合される各成分を秤取り、アラネタリーミキサー等の混練装置を用いて混練すれば容易に混和物（ペースト）を得ることができる。

【0064】

本発明の抗菌性歯科用シリコーン樹脂組成物の使用方法是、公知の歯科用シリコーン樹脂組成物の使用方法に準じて行えば良い。例えば、抗菌性歯科用シリコーン樹脂組成物が上述したような付加重合型のものである場合には、使用時に前記各々の包装から取り出したペーストを混合し、所定の形状に形成、硬化させ、さらに必要に応じて切削などして形態を整えればよい。

【0065】

【実施例】

以下、本発明をさらに具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0066】

以下の実施例及び比較例において、試験に供した各成分は以下に示すものである。

(1) 抗菌性シラン化合物

・抗菌性シラン化合物1：N，N-ジデシル-N-メチル-N-（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド（チッソ株式会社製）

・抗菌性シラン化合物2：オクタデシルジメチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド（チッソ株式会社製）

・抗菌性シラン化合物3：テトラデシルジメチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド（チッソ株式会社製）

（2）その他のシラン化合物

・シラン化合物1：N-トリメトキシシリルプロピル-N，N，N-トリ-n-ブチルアンモニウムプロミド（チッソ株式会社製）

・シラン化合物2：N-トリメトキシシリルプロピル-N，N，N-トリメチルアンモニウムクロライド（チッソ株式会社製）

（3）充填材

・無機粒子1：レオロシール ZD30S（ヒュームドシリカ；トクヤマ製）

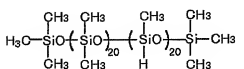
・無機粒子2：エクセリカ T-120（乾式シリカ；トクヤマ製）

（4）ヒドロシリル基含有ポリシロキサン：

下記式で表される化合物

【0067】

【化5】



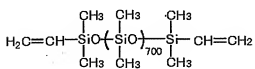
【0068】

（5）ビニル基含有ポリシロキサン：

下記式で表される α ， ω -ジビニルポリジメチルシロキサン（粘度100ポイズ；GE東芝シリコーン製XC86-A9609）

【0069】

【化6】



【0070】

（7）ヒドロシリル化触媒：

白金のビニルシロキサン錯体

また、シラン化合物によって表面処理された無機粒子は以下の方法により製造した。

【0071】

70wt%エタノール水溶液75mlに、0.5gのシラン化合物を加え、マグネチックスターラー攪拌下、室温（23℃±1℃）で1時間加水分解を行なったものを用いた。この処理溶液に表面処理されていないヒュームドシリカ5gを加え、マグネチックスターラー攪拌下、室温（23℃±1℃）で1時間処理を行なった後、ガラスフィルター（17G4）を用いて濾別した。濾取したシリカは真空乾燥器に移し、恒量となるまで減圧乾燥した後、磁性乳鉢で粉碎して試料とした。

【0072】

前記抗菌性シラン化合物1で表面処理したものをA、抗菌性シラン化合物2で表面処理したものをB、抗菌性シラン化合物3で表面処理したものをC、その他のシラン化合物1で表面処理したものをD、その他のシラン化合物2で表面処理したものをEとした。

【0073】

また、以下の実施例及び比較例において、得られたシリコーン樹脂硬化体の抗菌性の評価は下記の方法により測定した。

【0074】

抗菌性試験方法

被験菌としては、カンジダ菌 (*C. albicans* IF01385T) を使い、培地としては、サブローデキストロース培地を用いた。

【0075】

滅菌した試験片を滅菌済みシャーレに置き、48時間培養した上記試験菌をマイクロビペットを用いて菌体懸濁液 $100\mu\text{l}$ を試験片に接種した。接種した後、菌体懸濁液がフィルム全体に行き渡るようにフィルムをかぶせた後、シャーレをインキュベーターに入れ24時間培養した。培養終了後、生理食塩水で試験片、フィルムを洗い出し、洗い出し液を希釈した。この希釈液 $100\mu\text{l}$ を調製した各寒天平板培地上に、マイクロビペットを用いて滴下し、コンラージ棒で塗抹した。塗抹後、48時間培養後、生育したコロニーの数を計測した。抗菌効果は以下の計算式より算出した。なお、抗菌性試験は3回繰り返し、その平均値を求めた。

$$R = 10 \log (A/B)$$

R: 抗菌活性値

A: 無加工試験片の24時間後の生菌数の平均値 (個)

B: 抗菌加工試験片の24時間後の生菌数の平均値 (個)

シリコーン樹脂硬化体の抗菌性の持続性

各実施例、比較例の方法で製造された硬化体を、37℃水中で6ヶ月保存した後、充分水洗を行なった。尚、水中保存に関しては、定期的 (1回/1ヶ月) に保存する水の交換を行なった。この水中保存後の硬化体を抗菌性試験方法と同様な方法を用いて抗菌性を評価し、抗菌性の耐久性を評価した。

【0076】

ペーストの保存安定性

また、各実施例、比較例において製造したペーストのうち、抗菌性無機粒子を配合したペーストについて、25℃のインキュベーターで48時間保存し、その保存前後の状態変化を目視にて確認した。

【0077】

実施例1

100質量部のビニル基含有ポリシロキサン、5質量部のヒドロキシシリル基含有ポリシロキサン、及び充填材として10質量部の無機粒子1と50質量部の無機粒子2を混合、ペースト化して甲ペーストとした。別途、100質量部のビニル基含有ポリシロキサンに、10質量部の抗菌性粒子Aと50質量部の無機粒子1、及びビニル基含有ポリシロキサンに対して100ppm相当のヒドロシリル化触媒とを配合して、混合、ペースト化し、乙ペーストとした。この甲・乙ペーストを質量比1:1で混合、練和し、得られた混練物を3cm四方の孔をもつ、厚さ2mmのポリテトラフルオロエチレン (以下、PTFEと略記) 製のモールドに充填し、硬化させた。硬化後、モールドより取り出し37℃空気で24時間放置した後試験片とした。各評価結果を表2に示す。

【0078】

実施例2～4、比較例1～4

ペースト組成を表1に示すものに変更した以外は、実施例1と同様にしてペーストを調製し、抗菌性を評価した。

【0079】

実施例5

市販の直接法吹着裏装材 (国産品; ネオ製薬社製エヴァタッチ、基材ペーストと触媒ペーストを10対1の混練比で混練する、縮合型シリコーン) の基材ペースト100重量部に対して1:1重量部の抗菌性無機粒子Aを混練し、これを抗菌性基材ペーストとし、抗菌性基材ペーストと触媒ペーストを10対1の混練比で混練した。この混練物を3cm四方

、厚さ2mmの孔をもつPTFE製のモールドに充填し、抗菌剤を添加する前の組成物と同様の反応条件で硬化させ、上記実施例と同様の試験を行なった。評価結果を表2に示す。

【0080】

【表1】

表1 ベース組成

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
甲ベース組成 (質量部)	ビニル基含有 ポリジロキサン	100	100	100	100	100	100	100
	SHジロキサン*1	5	5	5	5	5	5	5
	種類	-	-	-	A	-	-	-
	抗菌性粒子 量	-	-	-	10	-	-	-
	無機粒子1	10	10	10	10	10	10	10
乙ベース組成 (質量部)	ビニル基含有 ポリジロキサン	100	100	100	100	100	100	100
	種類	A	B	C	-	D	E	CHZ*3
	抗菌性粒子*2	10	10	10	-	10	10	1
	種類	-	-	-	-	10	-	10
	無機粒子1	50	50	50	50	50	50	50
濃縮比(質量部) 甲/乙	無機粒子2	50	50	50	50	50	50	50
	無機粒子2	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm
	ヒドロシリル化触媒	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm
	濃縮比(質量部) 甲/乙	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
	濃縮比(質量部) 甲/乙	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1

*1: ヒドロシリル基含有ポリジロキサン

*2: D及びEは本発明における抗菌性シラン化合物で処理されたものではない。

*3: D及びEは本発明における抗菌性シラン化合物で処理されたものではない。

*4: 比較例3及び4におけるCHZ及びCDPPは、無機粒子に担持させず、そのまま配合した。

*5: クロロヘキサン

*6: 5-クロロ-2-(2,4-ジクロロフェノキシ)フェノール

【0081】

【表2】

表2

実施例No.	抗菌活性値※1		保存安定性※2	
	保存前	6ヶ月保存後	保存前	48時間後
1	0.50	0.50	気泡なし	気泡なし
2	0.80	0.80	気泡なし	気泡なし
3	0.30	0.30	気泡なし	気泡なし
4	0.30	0.30	気泡なし	気泡あり
5	0.30	0.30	気泡なし	気泡なし
比較例No.1	0.06	0.05	気泡なし	気泡なし
2	0.08	0.08	気泡なし	気泡なし
3	1.50	0.07	気泡なし	気泡なし
4	1.20	0.06	気泡なし	気泡なし

※1: 保存温度は37℃

※2: 保存温度は25℃、保存後のペースト状態を目視で確認した。

【0082】

本発明における抗菌性シラン化合物で表面処理した無機粒子を配合した実施例1～4は、それ以外のシラン化合物で表面処理された無機粒子を配合した比較例1及び2に比較して、高い抗菌活性を示している。また、従来公知の抗菌剤（クロルヘキシジン：CHZ、5-クロロ-2-（2，4-ジクロロフェノキシ）フェノール：CDPP）を配合した比較例3及び4は、初期には高い抗菌性を発現するものの、6ヶ月間の水中保存により、ほとんど抗菌性を失ってしまっている。

【0083】

さらに、実施例1～3と、実施例4との比較から理解されるように、本発明における抗菌性シラン化合物で処理した無機粒子は、ヒドロキシシリル基含有ポリシロキサンと別個の包装にしておくことにより、ペーストを調整した状態でより長期にわたり保存可能である。

【0084】

【発明の効果】

本発明の抗菌性シリコーン樹脂組成物は、口腔内などの唾液や飲料等の水分にさらされる条件下でも、長期間に渡って抗菌効果を有するため、種々の菌が歯肉の粘膜面に付着繁殖し、粘膜疾患や悪臭の原因となる危険性が回避でき、かつ目的の部位のみでの抗菌効果が得られる。したがって、本組成物を義歯の裏装材として用いた場合には、義歯床粘着面のデンチャープラークの付着を長期間にわたり防止する効果がある。

F ターム(参考) 4J002 CP042 CP121 CP141 DA116 DD047 DE016 DE136 DE146 DE236 DG056
DJ016 DK006 FB146 FD157 GB01